

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



---

**Continuous prepn. of aq. dispersions of plastics - by emulsification of monomers which can undergo free radical polymerisation**

**Patent Assignee:** ROEHM GMBH

**Inventors:** MAGER T; OBERRAMSTA D; SIEGERT H J; SUTTERLIN N; TESSMER D

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3302251	A	19840726	DE 3302251	A	19830124	198431	B

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 3302251 A ( 19830124); DE 222002 A ( 19830124)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3302251	A		10		

**Abstract:**

DE 3302251 A

Aq. dispersions of plastics are prepd. continuously by emulsifying, in an aq. phase in the presence of an emulsifying agent, monomers which can undergo free radical polymerisation. During part of the monomer conversion, the emulsion flows through a tubular reactor, the inner surface of which consists of an opt. fluorinated saturated polyolefin, and a further part of the monomer conversion is carried out under back-mixing. At least the final polymerisation of the last 3% by wt. of the monomers used is carried out in a tube reactor of the type mentioned. The final polymerisation is initiated by a redox initiator system



and is carried out at from 20-60 deg.C under adiabatic conditions.

ADVANTAGE - As a result of the final polymerisation in the tube reactor, the residual monomer content in the prod. is less than 200 ppm.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4044340



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 02 251.8  
㉑ Anmeldetag: 24. 1. 83  
㉒ Offenlegungstag: 26. 7. 84

DE 3302251 A1

㉑ Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑥1 Zusatz zu: P 32 22 002.2

㉑ Erfinder:  
Sütterlin, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 6105  
Ober-Ramstadt, DE; Siegert, Hermann-Josef,  
Dipl.-Chem. Dr.; Mager, Theodor, 6100 Darmstadt,  
DE; Tessmer, Dieter, 6090 Rüsselsheim, DE

Seitdruckeigentum

⑤4 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen

Bei dem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen durch Emulgieren von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in einer wäßrigen Phase in Gegenwart eines Emulgiermittels durch radikalische Polymerisation, wobei während eines Teils des Monomerenumsatzes die Emulsion durch einen rohrförmigen Reaktor fließt, dessen innere Oberfläche aus einem gegebenenfalls fluorierten Polyolefin besteht, und ein weiterer Teil des Umsatzes unter Rückvermischung durchgeführt wird, gemäß der Hauptanmeldung P 3222002.2 wird erfindungsgemäß zur Vervollständigung des Monomerenumsatzes bis zu einem Restmonomergehalt unter 1000 ppm wenigstens die Endpolymerisation in einem Rohrreaktor der genannten Art, vorzugsweise in Gegenwart eines Redoxinitiatorsystems, durchgeführt.

DE 3302251 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen durch Emulgieren von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in einer wäßrigen Phase in Gegenwart eines Emulgiermittels durch radikalische Polymerisation, wobei während eines Teils des Monomerenumsatzes die Emulsion durch einen rohrförmigen Reaktor  
10 fließt, dessen innere Oberfläche aus einem gegebenenfalls fluorierten gesättigten Polyolefin besteht, und ein weiterer Teil des Monomerenumsatzes unter Rückvermischung durchgeführt wird, gemäß Patentanmeldung P 32 22 002.2
- 15 dadurch gekennzeichnet,
- daß wenigstens die Endpolymerisation in einem Rohrreaktor der genannten Art durchgeführt wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Umsatz der letzten 3 Gew.-% der eingesetzten Monomeren in dem Rohrreaktor erfolgt.
- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Endpolymerisation in dem Rohrreaktor durch ein Redox-Initiatorsystem ausgelöst wird.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Endpolymerisation im Temperaturbereich von 20 bis 60°C erfolgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Endpolymerisation im wesentlichen adiabatisch durchgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen

### Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung gemäß Hauptanmeldung P 32 22 002.2 betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von wäßrigen Kunststoffdispersionen gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1.

10

Wesentlich ist dabei die Durchführung wenigstens eines Teils des Polymerisationsverfahrens in einem Rohrreaktor, dessen innere Oberfläche zwecks Vermeidung von Polymerisatansetzungen und Rohrverstopfungen aus einem gegebenenfalls fluorierten gesättigten Polyolefin besteht. Die Emulsionspolymerisation kann gegebenenfalls in einem Rohrreaktor begonnen und nach

15

Zusatz von weiteren Monomeren in einem Rührkessel fortgesetzt werden.

20

Die Endpolymerisation, d.h. die Umsetzung der letzten Anteile der Monomeren bis zu einem Restgehalt von 1000 Teilen pro Million (ppm) oder noch weniger, verläuft jedoch bei dieser Arbeitsweise unbefriedigend. Das gleiche gilt für Verfahren, bei denen die kontinuierliche Emulsionspolymerisation insgesamt in einem Rührkessel oder einer Rührkesselkaskade durchgeführt wird. Infolge der dauernden Rückvermischung des Reaktionsgutes

mit zufließenden Monomeren oder mit teilweise polymerisierten Monomeremulsionen enthält der Austrag aus dem Rührkessel beziehungsweise aus dem letzten Kessel einer Rührkesselkaskade zwangsläufig eine kleine Menge an Monomeren.

5

#### Aufgabe und Lösung

- Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation gemäß der Hauptanmeldung, bei der ein Teil des Monomerenumsatzes unter Rückvermischung durchgeführt wird, soll in der Weise verbessert werden, daß der Umsatz der Monomeren bis zu einem Restmonomergehalt unter 1000 ppm fortgeführt und Störungen durch Polymerisationsansetzungen vermieden werden.
- 10
- 15 Dieses Ziel wird bei der erfindungsgemäßen Ausgestaltung des Verfahrens gemäß der Hauptanmeldung P 32 22 002.2 dadurch erreicht, daß wenigstens die Endpolymerisation in einem Rohrreaktor der in der Hauptanmeldung angegebenen Art durchgeführt wird. Dadurch lassen sich Restmonomergehalte unter 200 Teile
- 20 pro Million erreichen, was vor allem bei toxischen oder stark riechenden Monomeren von großer Bedeutung ist.

#### Die kontinuierliche Emulsionspolymerisation unter Rückvermischung

- 25 wird in einem Rührkessel oder einer Rührkesselkaskade oder in ähnlichen Polymerisationsvorrichtungen durchgeführt, worin ein monomerhaltiger kontinuierlicher Zustrom mit dem Inhalt der Polymerisationsvorrichtung in der Weise vermischt wird, daß in dem ausgetragenen Reaktionsgut noch etwa 1 % oder mehr an

30



Monomeren vorhanden sind. Der Anteil des Umsatzes, der in einer derartigen rückvermischenden Polymerisationsvorrichtung durchgeführt wird, liegt vorzugsweise nicht unter 95 Gew.-% der insgesamt zu polymerisierenden Monomeren. Sofern eine Rührkesselkaskade oder eine ähnliche, aus mehreren in sich rückvermischten Reaktionsräumen zusammengesetzte Polymerisationsvorrichtung verwendet wird, soll der genannte Umsatz in wenigstens einem dieser Kessel bzw. Reaktionsräume erzielt werden.

10

An einer oder mehreren Stellen der rückvermischenden Polymerisationsvorrichtung können der polymerisierenden Emulsion weitere Monomere als solche oder in Form einer wäßrigen Emulsion zugesetzt werden.

15

Vor und nach der Polymerisation unter Rückvermischung können Teile des Monomerenumsatzes im wesentlichen ohne Rückvermischung durchgeführt werden. Dazu eignen sich Rohrreaktoren der in der Hauptanmeldung beschriebenen Art. Man kann z.B. die Emulsionspolymerisation in einem Rohrreaktor beginnen und in einem Rührkessel fortsetzen. Daran kann sich erfindungsgemäß die Endpolymerisation anschließen.

20

#### Die Endpolymerisation

25

umfaßt nach fachüblicher Ausdrucksweise etwa die letzten 5 Gew.-% des Monomerumsatzes bis zu einem Restmonomergehalt unter 1000 ppm. Beim Verfahren der Erfindung kann der Umsatz-

30

anteil der nach Abschluß der Polymerisation unter Rückvermischung stattfindet, wesentlich mehr als 5 Gew.-% ausmachen, so daß sich in diesem Fall der Beginn der eigentlichen Endpolymerisation nur willkürlich abgrenzen läßt. Der Umsatz unter Rückvermischungsbedingungen kann auch weiter als bis zu einem Monomergehalt von 5 Gew.-% führen. Als Endpolymerisation im engeren Sinne ist daher derjenige Umsatzanteil anzusehen, der bei einem Restmonomergehalt zwischen 5 und 1 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten Monomeren) beginnt und bei einem Restmonomergehalt unter 1000 ppm endet.

Erfindungsgemäß wird diese Endpolymerisation in einem Rohrreaktor durchgeführt, dessen genauerer Aufbau in der Hauptanmeldung beschrieben ist. Die Verweilzeit im Rohrreaktor beträgt im allgemeinen etwa 1 bis 20 min. Die erforderliche Länge des Reaktors ergibt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit und diese wiederum aus dem freien Rohrquerschnitt. Häufig sind Rohrlängen von 10 bis 40 m geeignet.

In der Regel befindet sich die weitgehend polymerisierte Emulsion bei Beginn der Endpolymerisation unter Polymerisationsbedingungen, d.h. sie enthält noch radikalbildende Initiatoren und hat eine Temperatur, bei der diese zerfallen. Eine starke Wärmeentwicklung ist während der Endpolymerisation nicht mehr zu erwarten, so daß eine adiabatische Arbeitsweise möglich ist. Erforderlichenfalls kann der Reaktor durch geeignete Heiz- oder Kühlmedien auf der gewünschten Temperatur gehalten werden. Je nach den Zerfallseigenschaften des verwendeten Initiators werden Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, insbesondere 50 bis 90°C eingehalten. Im einfachsten Fall wird die Poly-

merisation weder streng isotherm noch streng adiabatisch durchgeführt, sondern die Temperaturentwicklung wird sich selbst überlassen, was meistens zu einem leichten Temperaturabfall führt.

5

Zur Beschleunigung der Endpolymerisation kann der Emulsion zusätzlicher Initiator zugeführt werden. Mit besonderem Vorteil wird die Endpolymerisation in dem Rohrreaktor mittels eines Redoxsystems ausgelöst. Dazu bedarf es häufig nur noch des Zusatzes einer reduzierenden Komponente, wie Natriumbisulfit oder Natriumdithionit, gegebenenfalls in Verbindung mit einer Übergangsmetallverbindung, z.B. Eisensalzen als Katalysator, wenn die Emulsion noch ausreichende Mengen eines peroxidischen Initiators, wie Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat oder Wasserstoffperoxid, enthält. Bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 90°C wird die Radikalerzeugung durch den Zusatz der reduzierenden Komponente stoßartig beschleunigt, so daß der Restmonomerengehalt innerhalb weniger Minuten unter 1000 ppm sinkt.

20

Bei der einfachsten Ausführungsform der Erfindung wird am Auslaß eines Polymerisations-Rührkessels der zu 97 bis 99 % auspolymerisierten Emulsion ein Reduktionsmittel zugesetzt und die Emulsion durch einen Polyolefinschlauch von 20 bis 40 m Länge, worin die Emulsion eine Verweilzeit von 2 min bis etwa 1 Stunde hat, in einem weiteren Behälter gefördert.

30

Beispiel

Durch eine Kaskade aus drei hintereinandergeschalteten Rühr-  
 gefäßen von je 2,4 l Fassungsvermögen wurde bei 85°C konti-  
 5 nuierlich ein Strom von etwa 10 kg/Std einer Mischung aus  
 1617 g/Std eines Saatlatex, enthaltend

	1309	g Wasser
10	143	g eines Emulsionspolymerisats aus Methylmeth- acrylat, Butylacrylat, Methacrylamid und Methacrylsäure (42 : 50 : 6 : 2 Gew.-T.)
	165	g eines anionischen Emulgators (Na-Salz von oxäthyliertem und sulfatiertem Triisobutyl- phenol)
15	0,034	g Eisensulfat

und 8,3 kg/Std einer Monomerenemulsion aus

	3,4	kg Wasser
20	2,1	kg Methylmethacrylat
	2,5	kg Butylacrylat
	0,31	kg Methacrylamid
	0,01	kg Methacrylsäure
	50	g des oben angegebenen Emulgators
25	35	g Ammoniumperoxodisulfat

geleitet. Die entstehende stabile wäßrige Polymerdispersion  
 hatte einen Restmonomergehalt von 1,2 - 1,5 Gew.-%.

Endpolymerisation gemäß der Erfindung

Der aus der Rührkesselkaskade abgenommene Latexstrom wurde auf 50°C abgekühlt und kontinuierlich mit 15,84 g/Std Natriumbisulfit, gelöst in 350 g Wasser, versetzt und durch einen Polyäthylenschlauch mit 12 mm Innendurchmesser und 20 m Länge, der auf 50°C temperiert wurde, geleitet. Die Verweilzeit im Schlauch betrug 13,5 min. Die am Ende austretende Dispersion hatte einen Restmonomergehalt von 0,05 Gew.-% (= 500 ppm).

10

Endpolymerisation in einem Rührgefäß (Vergleichsversuche)

Wurde die mit Bisulfit versetzte Dispersion statt durch einen Schlauch durch ein 2,4-l-Rührgefäß geleitet und die gleiche Verweilzeit von 13,5 min eingehalten, so hatte die austretende Dispersion einen Restmonomergehalt von 0,4 Gew.-%.

15

20

25

30